

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

**ОРЛОВ АНДРІЙ КОСТЯНТИНОВИЧ**

УДК 539.219.3:539.216.2

**Дифузійне фазоутворення та властивості нанорозмірних плівкових  
матеріалів V/Ag, Fe/Pt/Au, Ni/Cu/Cr, Ni/Cu/V**

Спеціальність 05.16.01 – Металознавство та термічна обробка металів

**АВТОРЕФЕРАТ**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Київ 2019

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» на кафедрі фізики металів.

**Науковий керівник:** доктор фізико-математичних наук, професор, член кореспондент НАН України

**Сидоренко Сергій Іванович,**

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,

проректор з науково-педагогічної роботи

**Офіційні опоненти:**

доктор технічних наук, професор

**Дурягіна Зоя Антонівна,**

Національний університет «Львівська політехніка» МОН України,

завідувач кафедри прикладного матеріалознавства та обробки матеріалів

доктор технічних наук, старший науковий співробітник

**Панарін Валентин Євгенович,**

Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,

завідувач лабораторією

Захист відбудеться 3 грудня 2019 р. о 14 год. 30 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.002.12 в Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за адресою: 03056, м. Київ, просп. Перемоги, 37, ІФФ, корпус № 9, ауд. 203.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за адресою: 03056, м. Київ, просп. Перемоги, 37.

Автореферат розісланий 1 листопада 2019 р.

Учений секретар

спеціалізованої вченої ради

О.В. Степанов

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

### Актуальність теми.

В сучасному мікроприладобудуванні одним із розповсюджених способів формування структури і властивостей являється енергетична обробка в різних середовищах: у вакуумі, в атмосфері нейтральних газів (аргону, азоту, водню), в атмосферах з різним окиснювальним потенціалом і т. д. Енергетичний вплив може бути також здійснений частинками: нейтральними, зарядженими, бомбардуванням йонами, лазерним опроміненням, хіміко-термічним впливом, механічними та комбінованими обробками.

Термічна обробка та середовища обробки є типовими складовими технологій мікроприладобудування, в яких широкого використання знаходять металеві шари, що отримані випаровуванням та конденсацією в вакуумі. Такі обробки і впливи виступають інструментами формування структури вихідних матеріалів таким чином, щоб цілеспрямовано забезпечувати наперед задані бажані властивості.

Сьогодні уявлення про тонкоплівкові металеві матеріали формується концептуально як уявлення про матеріали з граничними структурами та властивостями, що виникають за умов екстремальних впливів і які ще більше відхиляються від притаманних масивним (близьким до рівноважних) матеріалам.

Однією з тенденцій сучасного тонкопівкового металознавства і технологій є інтенсифікація обробок, наприклад, перехід в область тонких та надтонких матеріалів (тонкі шари, в яких граничність проявляється хоча б через один з геометричних розмірів – товщину).

У тонких шарах в нанометровому діапазоні товщини із загальних міркувань можна очікувати формування нових груп структур, нетипових для масивного стану, з раніше невідомими технічно-перспективними властивостями. Розробка наукових основ отримання таких структур, визначення їх властивостей, які не змінюються за умов експлуатації є необхідною умовою створення наукових основ новітніх високих технологій. Цьому і присвячена дана робота.

В зазначеному напрямку відомі роботи таких вчених як: Л.С. Палатник, А.Т. Пугачов, М.Т. Гладких, І.Ю. Проценко, А.М. Черноус, а також D.L. Beke, R.M. Walser, R.W. Bene, U. Gosele, K. Tu, R.B. Schwarz, W.L. Johnson, C.C. Koch, E.J. Cotts, W.J. Meng.

Роботи, виконані вченими кафедри фізики металів – Волошко С.М., Макогоном Ю.М., Котенком І.Є., підтверджують вплив середовища отримання та енергетичного фактору на властивості плівкових матеріалів.

Особливістю даної дисертаційної роботи є те, що на відміну від згаданих робіт, в дисертації на систематичному рівні досліджено закономірності дифузійного фазоутворення в тонких шарах та формування структур, нетипових для масивного стану, а також вплив додаткового (проміжного) шару, фактору нанорозмірності, середовища відпалу, йонної обробки поверхні.

Застосовано ряд нових методичних підходів до структурного аналізу із використанням синхротронного випромінювання та плазмонної спектроскопії.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі фізики металів КПІ ім. Ігоря Сікорського в рамках науково-дослідних тем: «Формування градієнтних станів в наночастинкових металевих плівкових композиціях через процеси на зовнішній поверхні» (0115U002319), «Вплив йонного опромінення на структуру, абсорбційну здатність та корозійні властивості нанорозмірних металевих композицій» (0118U000221) відповідно до науково-дослідної програми Міністерства освіти і науки України; проекту «Вплив процесів на зовнішній поверхні тонких металевих шарів на фазоутворення в об'ємі» за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень (0113U007173); індивідуального гранту «Синхротронний аналіз для *in-situ* візуалізації тонкої структури поверхневих шарів нанорозмірних металевих композицій при термічній та низькоенергетичній йонній обробці» за програмою «RIKEN's Internship Program» синхротронного центру SPring-8 Національного інституту фізико-хімічних досліджень RIKEN, Японія (2014 - 2016 рр.).

### **Мета і задачі дослідження.**

Метою дисертаційної роботи є встановлення закономірностей дифузійного фазоутворення в нанотовщинних шаруватих плівкових композиціях з ОЦК (V, Fe, Cr), ГЦК (Ag, Pt, Ni, Cu) та ГЦТ (FePt) ґратками при термічній і йонній обробках.

Для досягнення цієї мети поставлено наступні завдання дослідження:

1. Встановити роль фактору нанорозмірності в процесах дифузійного формування структури в плівкових композиціях із комбінацією металевих шарів з ОЦК (V, Fe, Cr), ГЦК (Ag, Pt, Ni, Cu) та ГЦТ (FePt) ґратками при енергетичних впливах.
2. Встановити вплив кисне-, водне- та аргонвмісного середовища на формування структури в досліджуваних плівкових композиціях 25-75 нм завтовшки при 623-923 К.
3. Розвинути модельні уявлення про механізми дифузійних фазових перетворень в обраних для дослідження тонкоплівкових матеріалах (шаруватих композиціях).
4. Визначити групу технічно перспективних – з точки зору властивостей – плівкових матеріалів із ряду досліджених в роботі.

*Об'єкт дослідження* – особливості формування структур, нетипових для масивного стану, в об'ємі нанорозмірних плівкових матеріалів V, V/Ag, FePt/Au, Ni/Cu/Cr, Ni/Cu/V.

*Предмет дослідження* – закономірності та механізми дифузії, формування фаз, нетипових для масивного стану, зміни електрофізичних і магнітних властивостей у шаруватих нанорозмірних системах за умов енергетичних впливів різної природи.

### **Методи дослідження.**

Відповідно до поставлених задач, використовувалися наступні методи дослідження: мас-спектрометрія вторинних нейтральних частинок (МСВН) та вторинних йонів (МСВІ), рентгенівська дифрактометрія за геометрією ковзаючого променя, структурний та фазовий аналіз із використанням синхротронного випромінювання за методом GIWAXS, трансмісійна електронна мікроскопія (ТЕМ), атомно-силова мікроскопія (АСМ), *in-situ* високоенергетична електронна дифракція, чотиризондова резистометрія, SQUID - магнітометрія.

### Наукова новизна одержаних результатів.

1. На досліджених в дисертації плівкових композиціях товщиною 25-75 нм із комбінаціями шарів з ОЦК (V, Cr, Fe), ГЦК (Au, Ni, Cu, Ag, Pt) та ГЦТ (FePt) ґратками вперше показано, що при термічних (в інтервалі температур 623-923 K) і йонних (із дозами опромінення  $10^{16}$ -  $10^{17}$  йон/см<sup>2</sup>) впливах формуються структурно-концентраційні та концентраційно-фазові розподіли за товщиною і об'ємом плівкового матеріалу, структури різного типу, нетипові для масивного стану: тверді розчини заміщення та пересичені тверді розчини проникнення домішок (кисень в ОЦК-ванадії), структурні складові із взаємно нерозчинних у масивному стані елементів (V-Ag, Cu-Cr), трикомпонентні фази  $V_xAg_yO_z$ ,  $Fe_xPt_yAu_z$ ,  $Ni_xCu_yCr_z$ , дрібнодисперсні структури в шарах V, FePt, Ni із границями зерен, насиченими Ag, Au, Cu, Cr; в цьому проявляється роль фактора нанорозмірності.

2. У досліджених нанотовщинних (25-75 нм) плівкових композиціях V/Ag, Fe/Pt/Au, Ni/Cu/Cr, Ni/Cu/V вперше показано, що атмосфера відпалу чинить такий регулюючий вплив на розвиток процесів, що контролюються дифузією:

- блокує процеси дифузійного фазоутворення в плівкових матеріалах V/O, V/Ag (при відпалі у надвисокому вакуумі  $10^{-7}$  Па порівняно з відпалом у кисневмісних атмосферах);
- при додаванні водню до аргонвмісного середовища в композиціях FePt/Au/FePt відбувається блокування механізму дифузійно-індукованої міграції границь зерен фази  $Ll_0$ -FePt;
- уповільнює дифузійні процеси у кисневмісній атмосфері відпалу при додаванні шару ГЦК-Ag (з низькою спорідненістю до кисню) між шаром ОЦК-V (з високою спорідненістю до кисню) та підкладинкою  $SiO_2$ ;
- прискорює дифузійне фазоутворення: при додаванні шару парамагнітного металу ГЦК-Au до феромагнітного сплаву ГЦТ-FePt інтенсифікується формування упорядкованої фази  $Ll_0$ -FePt; у водневмісній атмосфері інтенсифікується дифузія Au в шар фази  $Ll_0$ ;
- утворює (і стабілізує) бажану фазу  $Ll_0$ -FePt та зменшує її поверхневу шорсткість.

3. При дослідженні плоскошарових нанотовщинних плівкових систем V/Ag, Fe/Pt/Au, Ni/Cu/Cr, Ni/Cu/V підтверджено багатостадійну модель дифузії як сукупність процесів дифузійного масопереносу при термічних і йонних впливах, що включає в себе розподілені в часі різні домінуючі механізми дифузійного фазоутворення;

при цьому вперше на досліджених композиціях встановлено таку сукупність домінуючих механізмів:

- дифузію границями зерен (Ag – в шарі V; Au – в шарі фази  $Ll_0$ -FePt; Cu, Cr – в шарі Ni);
- вихід атомів компонентів внутрішніх шарів на зовнішню поверхню із утворенням фаз дифундуючих компонентів ( $V_xAg_yO_z$ ,  $Fe_xPt_yAu_z$ ,  $Ni_xCu_yCr_z$ );
- насичення границь зерен шару V, FePt, Ni дифундуючими елементами Ag, Au, Cu та Cr;
- об'ємну дифузію із границь в об'єм зерен;

- дифузійно-індуковану міграцію границь зерен із формуванням структур в об'ємі, нетипових для масивного стану.

### **Практичне значення одержаних результатів.**

Результати, що отримані в даній дисертаційній роботі, відкривають можливість цілеспрямованого формування в нанорозмірних шаруватих плівкових матеріалах структур, нетипових для масивного стану, з рядом властивостей, що є перспективним для високих технологій виробництва:

- розумного скла, створення термоелектричних пристроїв на основі фазового переходу «метал-діелектрик» (V, V/Ag);
- пристроїв для надщільного магнітного запису інформації (FePt/Au/FePt);
- каталізаторів для відновлення, очистки, окиснення та розкладання газів (Ni/Cu/Cr, Ni/Cu/V).

Серед таких властивостей, зокрема, високе значення коерцитивної сили – 21 кОе – в системі Fe/Pt/Au за температури 873 К за рахунок використання водневмісної атмосфери відпалу та додавання шару золота.

Результати дисертаційної роботи апробовані в компанії ТОВ «Мікросенсор» Київ, Україна та підтверджено їх практичну значимість для розробки та виробництва датчиків і пристроїв вимірювання температури, магнітного поля, деформації, тиску, оптичного випромінювання у різноманітних напівпровідникових приладах. Одержані результати використовуються також у навчальному процесі при викладанні дисциплін «Матеріалознавство низьковимірних структур», «Термодинаміка та кінетика дифузії», «Теорія тепло- та масопереносу в матеріалах» у КПІ ім. Ігоря Сікорського.

**Особистий внесок здобувача.** Особистий внесок дисертанта полягає у плануванні, підготовці, самостійному виконанні та обробці результатів експериментальних досліджень, узагальненні та інтерпретації отриманих даних, особистому представленні їх на міжнародних конференціях та наукових семінарах RIKEN і NIMS (Японія). Зокрема, за безпосередньої участі дисертанта створено багатофункціональний надвисоковакуумний ( $10^{-7}$ - $10^{-8}$  Па) комбайн для осадження нанорозмірних багатшарових композицій з можливістю їх наступної йонної ( $E = 50 - 2000$  eV) та термічної обробки (до 1273 K) у різних атмосферах, а також проведено структурні дослідження у синхротронному центрі SPring-8 на бімлайні BL44B2 впродовж шести наукових стажувань.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати дисертаційної роботи обговорювалися і доповідалися на 7 міжнародних конференціях: XI International Scientific Conference «Electronics and applied physics» (Україна, Київ – 2015), International Students, Postgraduates and Young Scientists Conference «Perspective technologies on the base of advanced physical materials science research and computer materials design» (Україна, Київ – 2016, 2017, 2019), «E-MRS 2016 Fall Meeting» (Польща, Варшава – 2016, 2017, 2018), «E-MRS Spring Meeting» (Франція, Стразбург – 2017), International Meeting Called ACSIN-14 (Японія, Sendai 2018).

**Публікації.** За темою дисертаційної роботи опубліковано 22 роботи: 6 статей в провідних фахових виданнях, з яких 3 – в іноземних виданнях та 3 – у виданнях України, що входять до міжнародних наукометричних баз даних Scopus; 16 тез доповідей у матеріалах міжнародних наукових конференцій.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, трьох розділів, висновків по розділах та загальних висновків. Загальний обсяг роботи становить 197 с. Робота містить 9 таблиць, 90 рисунків та список використаних джерел із 225 найменувань.

### **ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ**

**У вступі** обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету і задачі дослідження, висвітлено наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів, а також зв'язок з науковими темами.

**У першому розділі** проаналізовано наукові джерела за тематикою дисертаційної роботи. Розглянуто типові режими термічної обробки в сучасних технологіях мікроприладобудування. Охарактеризовано інтенсифікацію процесів виробництва та обробок, як важливу тенденцію сучасних матеріалознавчих високих технологій. Проаналізовано вплив фізико-технологічних параметрів виробництва вакуумно конденсованих металевих матеріалів на їх структуру і властивості (вплив атмосфери відпалу, роль фактору товщини шарів та додаткових проміжних шарів в металевих плоскошарових плівкових композиціях (їх бар'єрні, акселераторні, стабілізуючі впливи на розвиток дифузійного фазоутворення в таких композиціях). Окрему увагу присвячено аналізу особливостей дифузійного фазоутворення в тонкоплівкових металевих матеріалах, перспективних для мікроприладобудування.

**У другому розділі** розглядаються методичні аспекти роботи: обґрунтовано вибір складу нанорозмірних плівкових композицій; охарактеризовано комплекс експериментальних методів їх виготовлення та дослідження структури, фазового складу та фізичних властивостей; наведено режими термічної обробки та йонного опромінення.

Досліджувались тонкоплівкові композиції із комбінацією металевих шарів товщиною 25-75 нм з ОЦК (V, Fe, Cr), ГЦК (Ag, Pt, Ni, Cu) та ГЦТ (FePt) ґратками, серед яких системи:

- з повною нерозчинністю компонентів (V-Ag);
- з широкою областю існування твердих розчинів (V-O), а також з ефектами упорядкування (Fe-Pt);
- з різним ступенем взаємної розчинності (Ni-Cu-Cr);
- з суттєво різними термодинамічними і кристалохімічними властивостями взаємодіючих компонентів V-Ag, Fe-Au, Ni-Cu, Ni-Cr).

Плівки V товщиною 25 нм осаджувались електронно-променевим методом на різні монокристалічні підкладинки:  $\text{SiO}_2(001)$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ ,  $\text{MgO}(100)$  та  $\text{SrTiO}_3(100)$  кімнатної температури у вакуумі  $10^{-7}$  Па. Двошарові системи V/Ag/ $\text{SiO}_2(001)$  з товщиною кожного шару 25 нм отримувались за аналогічних умов. Ванадій чистотою 99,7% осаджувався з мішені у формі стержня, срібло (99,99%) – з молибденового тиглю. Відстань від мішені до підкладинки складала 150 мм, час осадження ванадію – 36 хв., срібла – 20 хв. Для досліджень методами електроннографії та ТЕМ шари осаджувались на  $\text{NaCl}(100)$ .

Отримані зразки піддавались термічним відпалам впродовж 900 с у високому ( $10^{-7}$  Па) та низькому ( $10^{-3}$  Па) вакуумі за температур 673 К, 773 К та 873 К.

При дослідженнях методом *in-situ* електроннографії застосовувався безперервний нагрів до 873 К у вакуумі  $10^{-3}$  Па зі швидкістю 1,2 К/с.

Плівкові системи  $[\text{FePt}(15\text{nm})/\text{Au}(7,5\text{nm})/\text{FePt}(15\text{nm})]_2$  отримувались методом магнетронного осадження на термічно окиснену підкладинку монокристалу  $\text{Si}(001)$  за кімнатної температури. Розпорошення здійснювалось з двох окремих мішеней: сплаву  $\text{FePt}$  (99,95 %) і  $\text{Au}$  (99,9 %). В процесі осадження шарів тиск  $\text{Ar}$  складав 0,35 Па. Зразки піддавалися відпалу в діапазоні температур 773 – 1073 К в атмосферах  $\text{Ar}$  і  $\text{Ar} + \text{H}_2$  (3 об.%) зі швидкістю подачі газу 0.2 л/хв. впродовж 30 с, швидкість нагріву складала 283 К/с.

Зразки  $\text{Ni}(25\text{ nm})/\text{Cu}(25\text{ nm})/\text{Cr}(25\text{ nm})$  та  $\text{Ni}(25\text{ nm})/\text{Cu}(25\text{ nm})/\text{V}(25\text{ nm})$  отримані електронно-променевим методом осадження в одному вакуумному циклі на підкладинку з монокристалічного  $\text{SiO}_2(001)$  за кімнатної температури. Підкладинка очищувалась ультразвуком в розчині спирту, а також відпалювалась за температури 873 К. Ванадій чистотою 99,7 % осаджувався з мішені в формі стержня, а  $\text{Cu}$  та  $\text{Ni}$  (99,99 %) – з молібденових тиглів. Для розпорошення навіски  $\text{Cr}$  у вигляді порошку використовувався вуглецевий тигель. Відстань від мішені до підкладинки складала – 150 мм, робочий вакуум в камері –  $10^{-7}$  Па.

Йонна обробка проводилась на приладі ВУП-5М в плазмі аргону впродовж 1200 с, 3600 с та 7200 с. Тиск в розрядній камері знаходився в межах 0,5-1 Па, струм розряду становив 0,5-1 мА, напруга – 500-600 В. Також йонна обробка проводилась у надвисоковакуумній камері ( $10^{-8}$  Па) з енергією 600 еВ та дозами  $2\text{-}12 \cdot 10^{17}$  іон/см<sup>2</sup>, діаметр пучка  $\text{Ar}^+$  – 4 мм. Експозиція в атмосфері кисню ( $P = 2 \cdot 10^{-4}$  Па) після йонного впливу – 24 год.

Застосовано наступні методи дослідження:

- структурно-фазовий аналіз із використанням синхротронного випромінювання з довжиною хвилі  $\lambda = 0.08\text{ nm}$ ,  $0.108\text{ nm}$  за методом ширококутового рентгенівського розсіювання ковзаючого пучка в камері Дебая-Шеррера радіусом 286.48 мм, кут між поверхнею зразка та падаючим променем становив  $0.5^\circ$ , кутовий інтервал  $2\theta = 2^\circ\text{-}78^\circ$  з кроком  $0.01^\circ$ ;
- чотиризондовий метод визначення електроопору *in-situ* в процесі відпалу до температури 873 К у камері ВУП-5М ( $P = 10^{-3}$  Па);
- мас-спектрометрія вторинних йонів (МСВІ) на приладі МС-7201М із використанням первинних йонів  $\text{Ar}^+$  з енергією 5 кеВ та діаметром  $< 1\text{ mm}$ , струм розряду йонної гармати становив 0,4 мА, струм первинного пучка на зразку – 15 мкА, щільність струму – 2,5 мкА/мм<sup>2</sup>;
- трансмісійна електронна мікроскопія на приладі ПЭМ-У з прискорюючою напругою 100 кВ;
- *in-situ* високоенергетична електронна дифракція “на просвіт” на електронографі EMP-100М з прискорюючою напругою 75 кВ;
- атомно-силова мікроскопія за допомогою скануючого зондового мікроскопу високого розділення Nanosurf Mobile в контактному режимі за дії постійної сили;
- магнітометрія за допомогою надпровідного квантового інтерференційного магнетометру SQUID-VSM, криві намагнічування вимірювались за кімнатної температури в двох геометріях: паралельно та перпендикулярно до площини плівки у магнітному полі до 5570,4 кА/м;
- плазмонна спектроскопія з використанням надвисоковакуумного ( $P = 6 \cdot 10^{-8}$  Па) низькоенергетичного електронного спектрометра; застосовувалась йонна



гармата з іонізацією робочого газу електронним ударом, зразки опромінювались по нормалі до поверхні пучком йонів  $\text{Ar}^+$  діаметром 4 мм з щільністю струму 5  $\text{мкА/см}^2$  і енергією 600 еВ при дозах:  $D_1 = 2\text{--}12 \cdot 10^{17}$  йон/см<sup>2</sup>.

У третьому розділі “Дифузійне фазоутворення та властивості нанорозмірних плоскошарових пліткових композицій з ОЦК (V, Fe, Cr), ГЦК (Ag, Pt, Ni, Cu) та ГЦТ (FePt) ґратками при термічних і йонних впливах” представлені результати експериментальних досліджень.

У підрозділі 3.1 розглянуто дифузійне фазоутворення в системі V-O: відпал

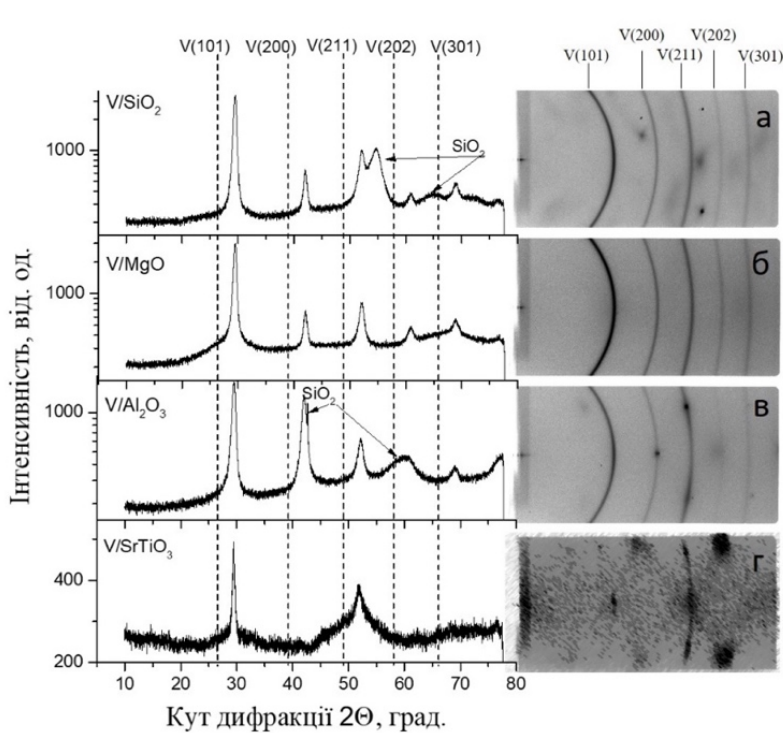


Рисунок 1 – Дифрактограми та 2D - зображення, одержані за допомогою синхротронного випромінювання, для плівок V на різних підкладках (а) – (г)

тонкоплівкового V у кисневмісній атмосфері та його електрофізичні властивості. зростання електроопору за рахунок насичення киснем із залишкової атмосфери вакуумної камери. У плівках V/SrTiO<sub>3</sub>(100) за температури 623 К спостерігається стрибкоподібне зменшення електроопору.

Досліджувані плівки V товщиною 25 нм на підкладках SiO<sub>2</sub>(001), MgO(100), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) та SrTiO<sub>3</sub>(100) у вихідному стані (рис. 1) мають ОЦК-ґратку з параметрами: 0,301 – 0,302 нм і знаходяться в нанокристалічному стані (розмір зерен ~ 10 нм), оксидні фази ванадію відсутні. Можна припустити, що в першому випадку утворюється монооксид VO, електроопір якого є постійним в широкому інтервалі температур, а в другому – твердий розчин кисню у ґратці ванадію з металевим характером електропровідності.

Плівка, що осаджувалась на SrTiO<sub>3</sub>(100) (рис. 1, г), має переважну орієнтацію зерен [110], оскільки ступень невідповідності періодів кристалічних ґраток V і SrTiO<sub>3</sub> є найменшим. В процесі нагріву всіх зразків до температури 873 К у вакуумі 10<sup>-3</sup> Па спостерігається поступове

В процесі нагріву всіх зразків до температури 873 К у вакуумі 10<sup>-3</sup> Па спостерігається поступове

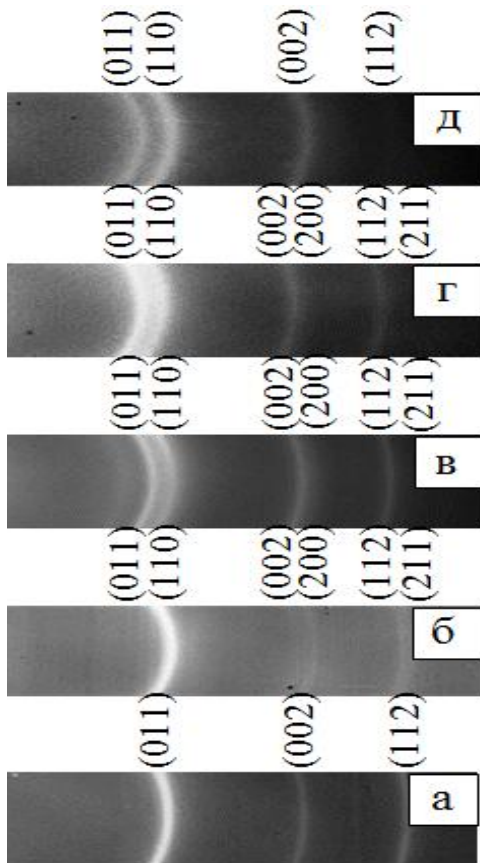


Рисунок 2 – Електронограми «на просвіт» від плівки V у вихідному стані (а) та в процесі відпалу до температур 673 К (б), 723 К (в), 823 К (г) і 873 К (д)

підвищення температури до 873 К (рис. 2, в, г) призводить до зникнення рефлексів (200) та (211), але при цьому утворюється дублет (011) + (110), де рефлекс (011) зміщений в бік менших кутів, що свідчить про збільшення ступеня тетрагональності утвореної ґратки. Таким чином відбуваються наступні фазові перетворення:  $V(\text{ОЦК}) \xrightarrow{623 \text{ К}} V(\text{ОЦТ}) \xrightarrow{873 \text{ К}} V(\text{ГЦК}) + V(\text{ОЦТ})$ .

Деталізацію картин дифракції проведено із застосуванням синхротронного випромінювання. Починаючи з температури 623 К зафіксоване викривлення кристалічної ґратки V на підкладках MgO(100), SiO<sub>2</sub>(001), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) з ОЦК в ОЦМ (рис. 3). Формуються триплети (011)+(101)+(110), (002)+(020)+(200) і (112)+(121)+(211), що свідчить про відмінність періодів кристалічної ґратки ванадію і формування нової фази зі значеннями періодів:  $a = 0.300$  нм,  $b = 0.313$  нм і  $c = 0.328$  нм (табл. 1).

За температур 773 К та 873 К (рис. 3, в, г) формується текстура в напрямку, що відповідає орієнтації підкладки, про що свідчить поява текстурних максимумів на дебаєвських кільцях (002) та (112). В результаті після 900 с відпалу при 873 К фіксується моноклінна об'ємноцентрована кристалічна ґратка ванадію з періодами  $a = 0.280$  нм,  $b = 0.292$  нм і  $c = 0.358$  нм.

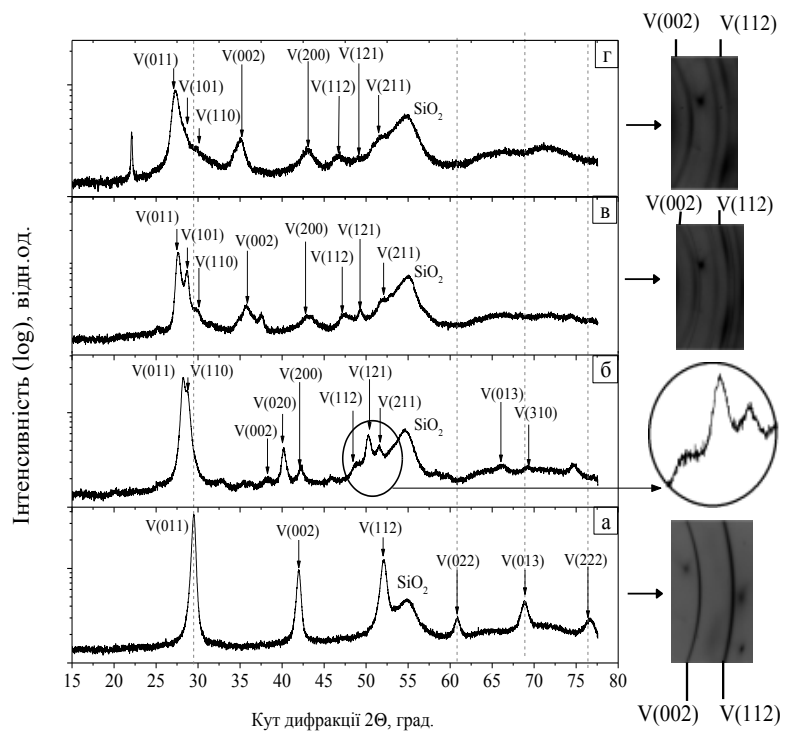


Рисунок 3 – Дифрактограми та рентгенівські 2D-зображення плівкового матеріалу V/SiO<sub>2</sub>(001) у вихідному стані (а) та після відпалу за температур 673 К (б), 773 К (в) і 873 К (г) у вакуумі 10<sup>-3</sup> Па впродовж 900 с

утворенням дублету (011) + (110), а також незначним зсувом рефлексу (200) в бік більших кутів. Спостерігаються також дублети (002) + (200) та (112) + (211) від ванадію. Подальше

Відпал плівок ванадію до температури 873 К супроводжується процесами рекристалізації зі збільшенням розміру зерен від 21 нм до 33 нм.

Таблиця 1 – Параметри кристалічної ґратки V за різних температур відпалу у вакуумі  $10^{-3}$  Па

Система	Температура відпалу, К	Параметри ґратки			Тип ґратки	с/а
		а, нм	b, нм	с, нм		
V/SiO <sub>2</sub>	Вих. стан	0.301	0.301	0.301	ОЦК	1
	673 К	0.300	0.313	0.328	ОЦМ	-
	773 К	0.280	0.292	0.358	ОЦМ	-
	873 К	0.280	0.292	0.358	ОЦМ	-
V/Ag/SiO <sub>2</sub>	Вих. стан	0.301	0.301	0.301	ОЦК	1
	673 К	0.310	0.310	0.301	ОЦТ	0,97
	773 К	0.312	0.312	0.300	ОЦТ	0,96
	873 К	0.332	0.300	0.300	ОЦТ	0,90

Таким чином, при перетворенні  $V(\text{ОЦК}) \xrightarrow{673 \text{ К}} V(\text{ОЦМ})$  у плівках V/SiO<sub>2</sub> формується структура, нетипова для масивного стану, – пересичений твердий розчин проникнення атомів кисню у ванадій з моноклінною ґраткою. Цей твердий розчин із збільшенням температури і концентрації кисню трансформується в оксид VO. Використання синхротронного випромінювання дозволило з'ясувати, що після відпалу плівок V/SrTiO<sub>3</sub>(100) до температури 623 К утворюється особлива структура, нетипова для масивного стану, яка не відповідає ані ОЦК, ані ГЦК фазі ванадію. В цьому проявляється роль фактора нанорозмірності. Рефлекс (011) не виявляється, а інші рефлекси, окрім (002) та (112), зміщуються назустріч один одному. Це може бути пов'язане з утворенням або текстури, або надлишкової кількості вакансій в неметалевій підґратці. На відміну від аномального положення рефлексів, співвідношення їх інтенсивностей відповідає структурі ОЦК-V. Саме за цього значення температури відпалу спостерігається різке зниження електроопору плівки ванадію.

У підрозділі 3.2 розглянуто дифузійне формування структур в композиції V/Ag/SiO<sub>2</sub> при термічній обробці у атмосферах із різним окиснювальним потенціалом (у низькому  $10^{-3}$  Па та надвисокому  $10^{-7}$  Па вакуумі).

У надвисокому вакуумі в досліджуваному інтервалі температур 673-873 К порівняно з відпалом у кисневмісній атмосфері процеси дифузійного фазоутворення блокуються. Спостерігається ряд дифракційних рефлексів від V – (011), (002), (112), (022), (013), (222) та Ag – (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420). Період ґратки ванадію у вихідному стані становить 0.302 нм, а період ґратки срібла – 0.408 нм. Розщеплення рефлексів на дублети або триплети не зафіксовано. Збільшення інтенсивності всіх рефлексів від ванадію та поява піку (112) при 773 К та 873 К свідчить про зменшення дефектності структури плівки ванадію у процесі відпалу. За температури 873 К спостерігається зсув дифракційних рефлексів від ОЦК ванадію в бік менших кутів на  $2\Theta = 0,2^\circ$ , в той час як положення рефлексів від Ag не змінюється. Якщо вважати, що це зміщення обумовлене утворенням структурної

складової із взаємно нерозчинних у масивному стані елементів (V-Ag) за об'ємним механізмом дифузії, то концентрація Ag за оцінками не перевищує 0,76 %.

У низькому вакуумі після відпалу за температури 773 К (рис. 4) починається дифузія атомів Ag у шар V, які надалі із підвищенням температури дифундують крізь товщу плівки ванадію і виходять на зовнішню поверхню. Рушійною силою поверхневої сегрегації Ag є зменшення поверхневої енергії ( $E_V^p = 0.82$  еВ,  $E_{Ag}^p = 0.50$  еВ). При цьому дифузії атомів V у плівку Ag практично не спостерігається. Різні температури плавлення Ag та V обумовлюють різну дифузійну рухливість цих елементів.

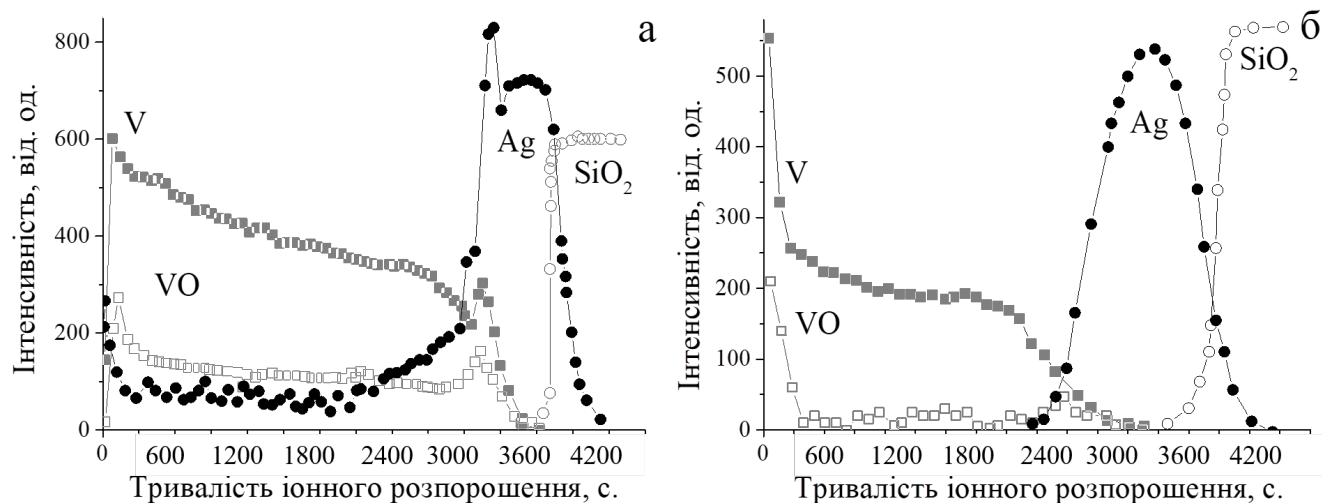


Рисунок 4 – Пошаровий розподіл хімічних елементів за товщиною системи V/Ag у вихідному стані (а), після відпалу за температури 873 К у вакуумі  $10^{-3}$  Па (б) за даними МСВІ (сигнал  $^{107}I_{Ag}^+$  збільшений у 10 разів).

За даними *in-situ* електронографії на «просвіт» у вихідному стані тонкоплівкової системи V/Ag наявні рефлекси виключно від Ag і V, оксидні фази відсутні. За температури 673 К починають відбуватися зміни в кристалічній ґратці V, про що свідчить розмиття кільцевих рефлексів (011) і (002) та їх зміщення в бік менших кутів. Розмиття рефлексу (011) відповідає утворенню дублету (011) + (110) від ОЦК ґратки, яка перебудовується у тетрагональну. Зміни в ОЦК фазі ванадію швидкоплинні, оскільки впродовж часу зростання температури зразка до 823 К, рефлекс (110) від ванадію практично повністю зникає. Подальший нагрів до 873 К супроводжується зникненням також і рефлексу (011) (рис. 6, д), натомість формується ГЦК структура монооксиду ванадію VO. Після охолодження положення рефлексів практично не змінюється. Фазові перетворення відбуваються в наступній послідовності:  $V(\text{ОЦК}) \xrightarrow{623 \text{ К}} V(\text{ОЦТ}) \xrightarrow{873 \text{ К}} V(\text{ГЦК}) + V(\text{ОЦТ})$ .

Більш детальний аналіз структурно-фазових перетворень проведений за допомогою синхротронного випромінювання (рис. 5).

Після термічної обробки системи V/Ag у вакуумі  $10^{-3}$  Па за температури 673 К, спостерігається розщеплення ряду дифракційних рефлексів від ванадію на відповідні дублети – (011): (011) + (110), (002): (002) + (200), (112): (112) + (211), (022): (022) + (220) та (013): (013) + (310), що можна трактувати, як утворення тетрагональної фази (рис. 5, б). Підвищення температури відпалу до 773 К сприяє

більш наочному розщепленню даних рефлексів (рис. 5, в).

В інтервалі температур 673-773 К змінюється співвідношення інтенсивностей рефлексів дублетів (011) + (110) та (022) + (220). Спостерігається експериментально перерозподіл інтенсивностей (рис. 5, б, в) узгоджується із даними моделювання (за допомогою програмного забезпечення CrystalDiffract) – за наявності кисню у ґратці

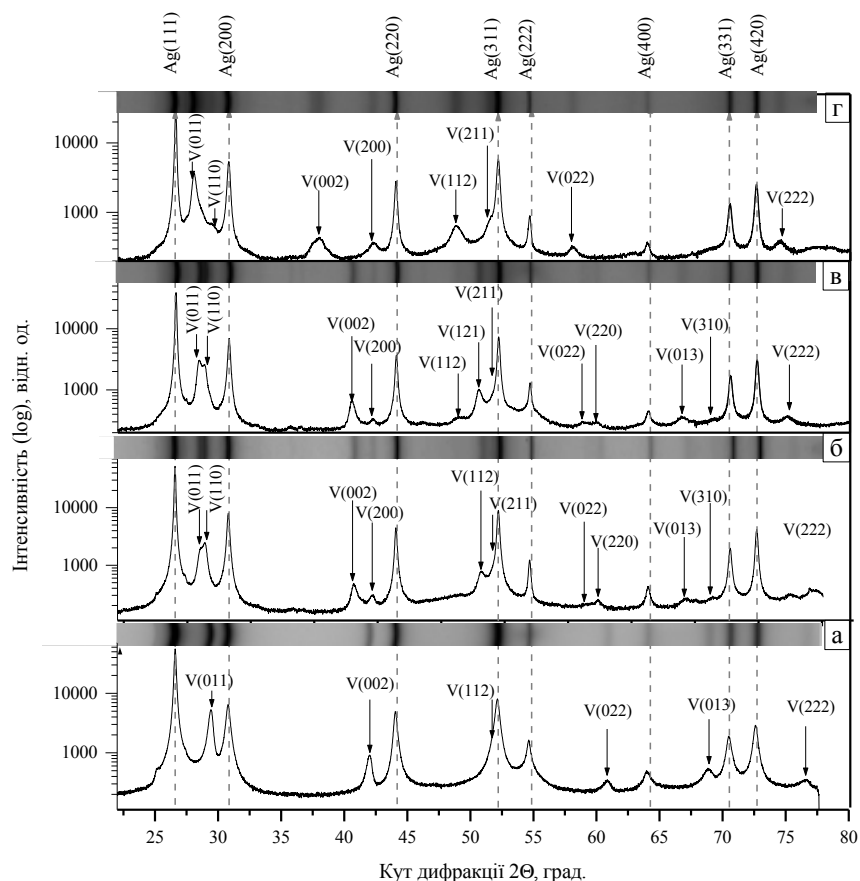


Рисунок 5 – Дифрактограми та рентгенівські зображення, одержані за допомогою 2D-детектору, для системи V/Ag/SiO<sub>2</sub>(001) у вихідному стані (а) та після відпалу за температур 673 К (б), 773 К (в) і 873 К (г) у вакуумі 10<sup>-3</sup> Па впродовж 900 с

тетрагональності 0,9. Така структура, що є пересиченим твердим розчином проникнення, нетипова для масивного стану, оскільки відповідно до діаграми фазової рівноваги вона існує за менших значень концентрації кисню. Таким чином послідовність фазових перетворень в системі V/Ag/SiO<sub>2</sub> наступна: V(ОЦК)  $\xrightarrow{673\text{ К}}$  V(ОЦТ)  $\xrightarrow{773\text{ К}}$  V(ОЦТ) + V(ОЦМ)  $\xrightarrow{873\text{ К}}$  V(ОЦТ).

Розраховані значення параметрів кристалічної ґратки ванадію з про шарком Ag та без нього підтверджують наявність тетрагональної фази.

Порівняльний аналіз фазових перетворень у системах V/Ag/SiO<sub>2</sub>(001) та V/SiO<sub>2</sub>(001) свідчить, що додавання шару ГЦК-Ag (з низькою спорідненістю до кисню) між шаром ОЦК-V (з високою спорідненістю до кисню) та підкладкою SiO<sub>2</sub> уповільнює дифузійні процеси в кисневмісній атмосфері відпалу. Як результат,

ванадію в положеннях заміщення інтенсивності відбиття від тих площин, де його кількість являється домінуючою – (002), (011) та (013) – зменшується. Тобто і в даному випадку сформована структура, що є твердим розчином заміщення атомів кисню у ґратці ванадію є нетиповою для масивного стану. Формування такої структури обумовлено впливом фактору нанорозмірності.

За температури 773 К утворюється триплет (112) + (121) + (211), тобто ґратка ванадію знову знаходиться на проміжній стадії перетворення. При відпалі до 873 К проміжний триплет зникає і формується об'ємноцентрована тетрагональна кристалічна ґратка ванадію із ступенем



ОЦК гратка V/SiO<sub>2</sub>(001) за температури 673 К вже трансформується в ОЦМ, в той час як у двошаровій системі V/Ag/SiO<sub>2</sub>(001) навіть за температури 873 К фіксується ОЦТ структура (ступень тетрагональності 0.9). Той факт, що ступень окиснення ванадію у системі з додатковим шаром срібла значно менший підтверджується також даними резистометрії.

Методом МСВІ з використанням еталону Ag (99,9%) визначено, що кількість Ag у плівці V після відпалу за температури 873 К становить ~ 10 ат. % із деяким збільшенням його концентрації до 18-32 ат. % на зовнішній поверхні та інтерфейсі V/Ag (рис. 4, б).

Оскільки рентгенівські дані характеризують об'ємну дифузію, а метод МСВІ дає усереднений за площею хімічний склад, зроблено висновок, що в процесі відпалу домінує масоперенос атомів Ag до зовнішньої поверхні шару V за зернограничним механізмом.

Це супроводжується нетиповою зміною розміру зерен. У вихідному стані середній розмір зерен V складає приблизно 33,8 нм, Ag – 57 нм, а після відпалу за температури 673 К – 46,4 нм та 70 нм, відповідно. Із збільшенням температури до 873 К середній розмір зерен V (рис. 6) зменшується до 10-15 нм, а розмір зерен Ag продовжує збільшуватися і досягає 80 нм. Одержані результати добре узгоджуються із розрахованими значеннями ОКР.

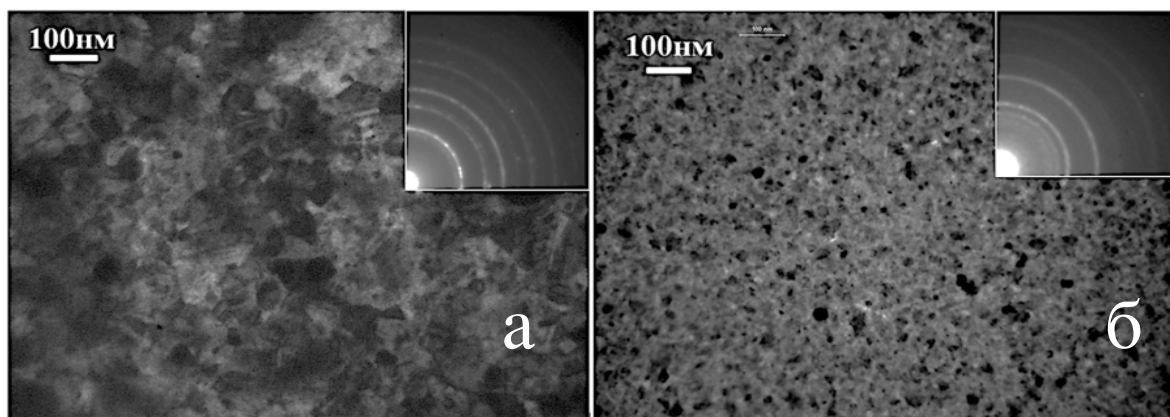


Рисунок 6 – Мікроструктура та електронна мікродифракція після відпалу системи V/Ag за температур 673 К (а) та 873 К (б)

Для плівки ванадію без проміжного шару Ag явища зменшення розміру зерен після відпалу не спостерігається. Таким чином, зменшення розміру зерна у плівках V/Ag/SiO<sub>2</sub> порівняно із V/SiO<sub>2</sub> пов'язане саме із дифузією атомів Ag в шар ванадію. Оскільки дифузія відбувається за зернограничним механізмом, реалізується дифузійно індукована міграція границь зерен (diffusion-induced grain boundary motion – DIGM). У процесі такої міграції границі зерен у шарі ванадію, заповнені атомами Ag, починають рухатися в напрямку, перпендикулярному до їх вихідного положення, залишаючи за собою леговану зону. В результаті розмір зерен V зменшується. Формується нетипова для масивного стану дрібнодисперсна структура в шарі V із границями зерен, насиченими атомами Ag.

Багатостадійну модель дифузії у плівковій системі V/Ag, як сукупність процесів дифузійного масопереносу при термічному відпалі, що включає в себе розподілені в часі різні домінуючі механізми дифузійного фазоутворення представлено на рис. 7.

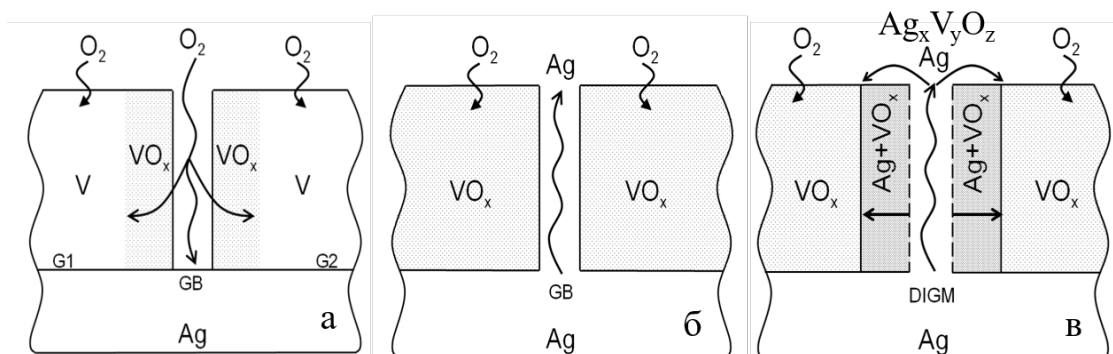


Рисунок 7 – Процеси окиснення шару ванадію (а), зернограничної дифузії Ag (б) та дифузійно-індукованої міграції зерен (в), які відбуваються у кисневмісній атмосфері відпалу системи V/Ag в інтервалі температур 673-873 К (GB – границя зерен; G1, G2 – різні зерна);  $Ag_xV_yO_z$  – трикомпонентна фаза, що утворюється на поверхні.

У підрозділі 3.3 розглянуто дифузійне фазоутворення в плоскошарових композиціях  $[FePt(15 \text{ нм})/Au(7,5 \text{ нм})/FePt(15 \text{ нм})]_2$  при термічній обробці в атмосферах Ar, Ar+H<sub>2</sub> та їх магнітні властивості. Показано, що склад середовища відпалу чинить регулюючий вплив на процеси цілеспрямованого дифузійного фазоутворення, в тому числі – виступає інструментом стабілізації фаз із бажаними властивостями.

Так коерцитивна сила  $H_c$  суттєво збільшується при додаванні водню до нейтральної атмосфери термічної обробки досліджуваної системи на основі феромагнітного сплаву FePt в інтервалі температур 773-973 К. Найбільше значення  $H_c = 21$  кОе досягається в суміші Ar+H<sub>2</sub> за температури 873 К рис. 8.

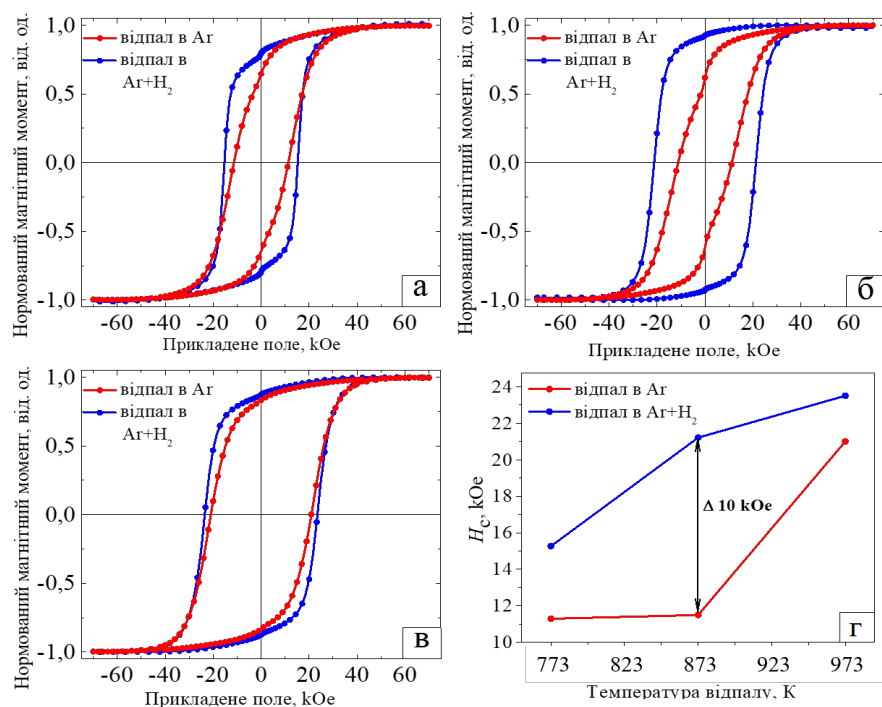


Рисунок 8 – Криві намагнічування після відпалу нанорозмірної композиції  $[FePt(15 \text{ нм})/Au(7,5 \text{ нм})/FePt(15 \text{ нм})]_{2x}$  в різних атмосферах за температур 773 К (а), 873 К (б), 973 К (в); температурна залежність коерцитивної сили  $H_c$  (г)

Параметр кристалічної ґратки упорядкованої фази  $L1_0$ -FePt при відпалі в атмосфері аргону практично не змінюється і становить 0,385 нм, а при додаванні водню – збільшується. Це пов'язано з дифузійним насиченням фази  $L1_0$ -FePt атомами водню та розтягом її ґратки в напрямку осі  $c$ , що супроводжуються зміною ступеня тетрагональності  $c/a$  (рис. 9).

За температури 873 К структурний параметр  $a$  для Au при відпалі в атмосфері Ar +  $H_2$  збільшується з 0,384 нм до 0,385 нм, що пов'язано із дифузійним впливом водню. Саме за цієї температури спостерігається найбільша розбіжність (рис. 8, г) в значеннях  $H_c$  у різних атмосферах відпалу. На цю розбіжність не впливає ступень впорядкування фази  $L1_0$ -FePt (рис. 10, а) та текстурний фактор (10, б).

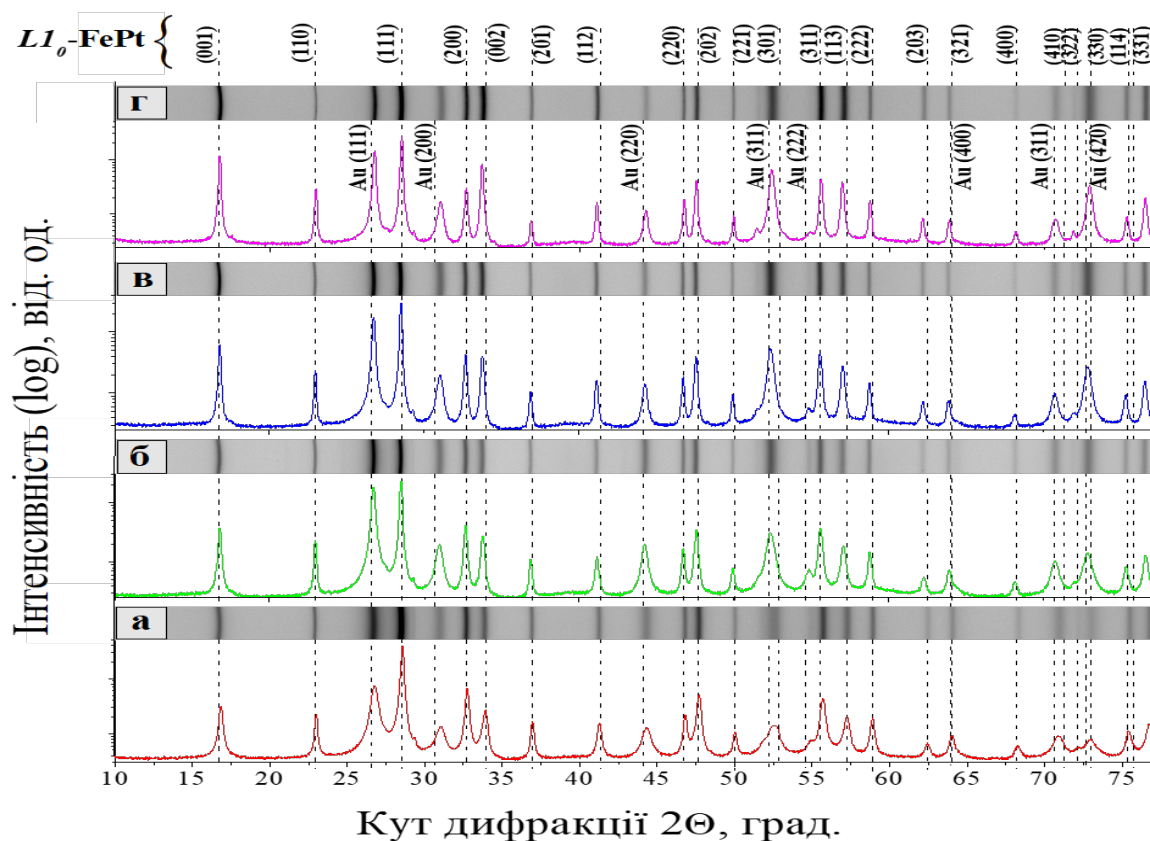


Рисунок 9 – Дифрактограми та рентгенограми після відпалу системи  $[FePt(15 \text{ нм})/Au(7,5 \text{ нм})/FePt(15 \text{ нм})]_{2x}$  в атмосфері Ar+ $H_2$  за температур: 773 К (а), 873 К (б), 973 К (в), 1073 К (г)

Розмір зерен фази  $L1_0$ -FePt (рис. 10, в) лінійно збільшується від 18 нм до 28 нм зі зростанням температури відпалу в комбінованій атмосфері до 1173 К, що пояснюється процесами рекристалізації. В аргонвмісній атмосфері відпалу цей параметр спочатку збільшується до значення 22 нм ( $T = 973 \text{ К}$ ), а потім починає навпаки зменшуватись до 15 нм. Таким чином, в даному випадку, також як і для системи V/Ag, ініціалізується дифузійно-індукована міграція границь зерен фази  $L1_0$ -FePt, яка саме і обумовлює зменшення розміру зерен. В результаті, за рахунок насичення границь зерен впорядкованої фази  $L1_0$ -FePt атомами Au, формується нетипова для масивного стану дрібнодисперсна структура. При додаванні водню до аргонвмісного середовища відбувається блокування механізму дифузійно-



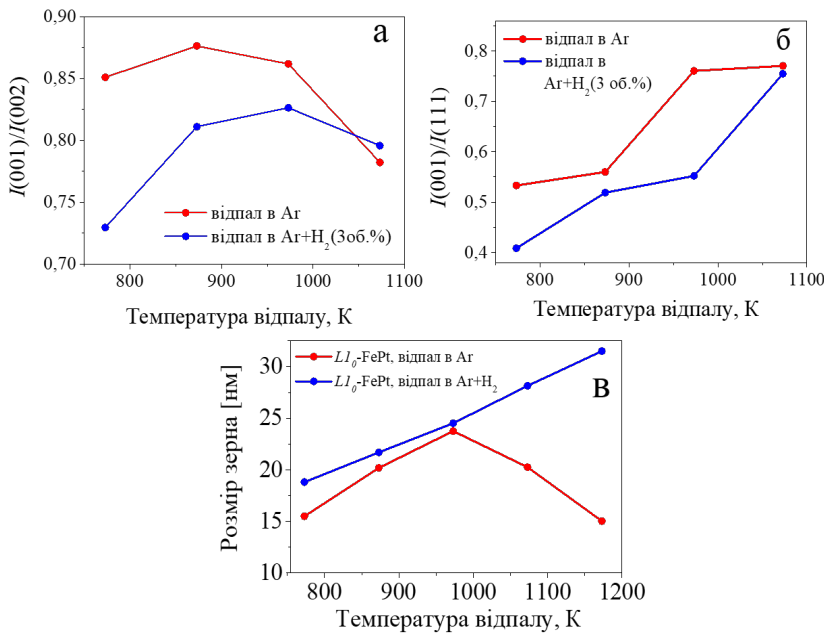


Рисунок 10 – Температурна залежність ступеня впорядкування фази  $L1_0$ -FePt (а), співвідношення інтегральної інтенсивності рефлексів (001) і (111) (б) та розміру зерен (в)

Au є необхідною умовою збільшення цього параметру.

індукованій міграції границь зерен фази  $L1_0$ -FePt і розмір зерен збільшується. Однак, за температури 873 K розмір зерен практично однаковий в обох досліджуваних атмосферах (23 nm) і тому цей фактор не впливає на  $H_c$ .

Додавання водню до середовища відпалу зменшує поверхневу шорсткість рис. 11, (з 16 nm до 2,5 nm) і стабілізує цей параметр у досліджуваному інтервалі температур. Тобто можна знехтувати впливом цього параметру на  $H_c$

Виключивши вплив перерахованих вище факторів на величину  $H_c$ , можна зробити висновок, що додавання шарів

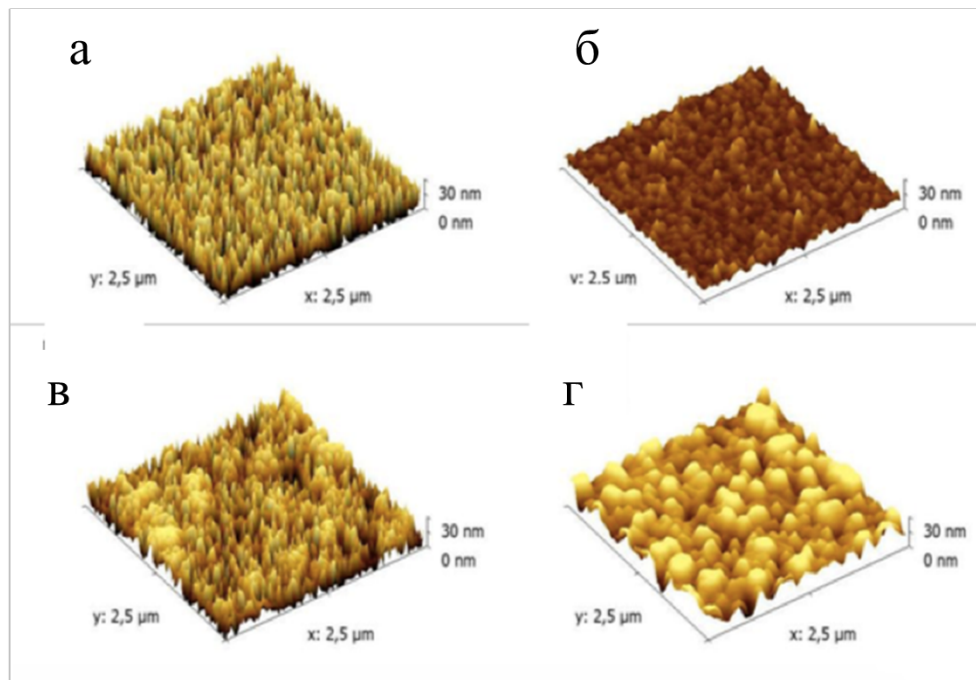


Рисунок 11 – Морфологія поверхні системи  $[\text{FePt}(15 \text{ nm})/\text{Au}(7.5 \text{ nm})/\text{FePt}(15 \text{ nm})]_2$  після відпалу за температур 773 K, 1073 K в атмосферах Ar (а, в) та Ar + H<sub>2</sub> (б, г)

У водневмісній атмосфері дифузія Au в шар фази  $L1_0$  інтенсифікується. Концентрація Au у плівках  $L1_0$ -FePt після відпалу в атмосфері Ar за температури 873 K не перевищує 5-8 ат. % і зростає до 24-27 ат. % у водневмісному середовищі.

За більш високих температур спостерігається поверхнева сегрегація атомів Au з

формуванням трикомпонентної фази  $\text{Fe}_x\text{Pt}_y\text{Au}_z$ . Вихід Au на зовнішню поверхню (рис. 12) зменшує поверхневу енергію плівкового матеріалу ( $E_{\text{Au}} = 0.72$  eV,  $E_{\text{Fe}} = 0.96$  та  $E_{\text{Pt}} = 0.98$  eV).

Розроблені модельні уявлення щодо процесів дифузійного масопереносу під впливом фактору нанорозмірності, з урахуванням механізму дифузійно-індукованої міграції границь зерен фази  $L1_0$ -FePt, представлені на рис. 13.

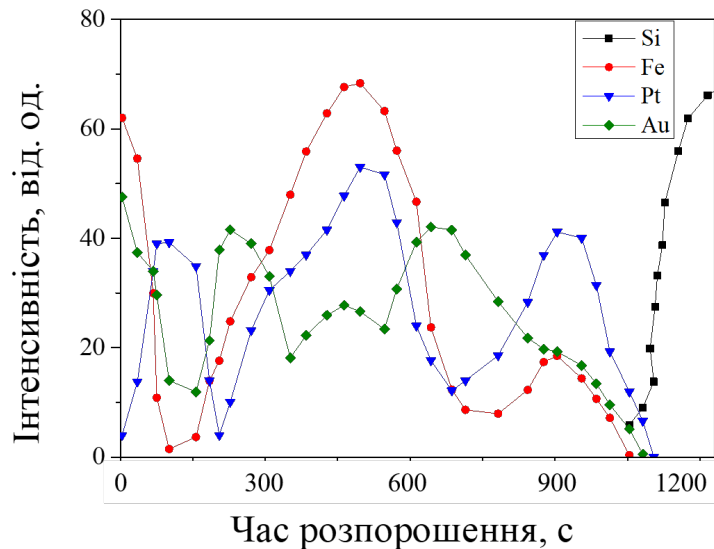


Рисунок 12 – Пошаровий елементний розподіл після відпалу системи  $[\text{FePt}(15 \text{ нм})/\text{Au}(7,5 \text{ нм})/\text{FePt}(15 \text{ нм})]_{2x}$  за температури 1073 К

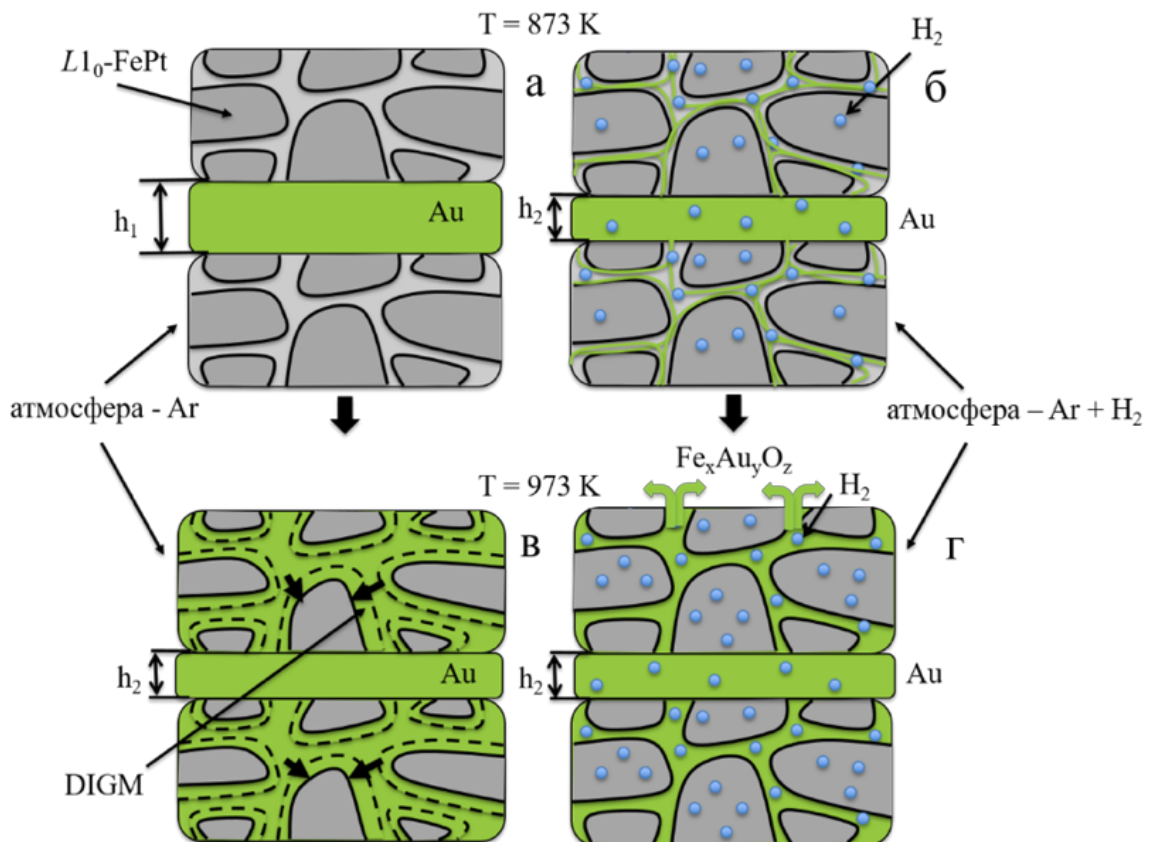


Рисунок 13 – Багатостадійна модель дифузії в системі  $[\text{FePt}(15 \text{ нм})/\text{Au}(7,5 \text{ нм})/\text{FePt}(15 \text{ нм})]_{2x}$ . Для наочності показано один шар Au, товщина якого до відпалу –  $h_1$ , після відпалу –  $h_2$

**Підрозділ 3.4 присвячений** особливостям структурно-фазових перетворень в плівкових композиціях Ni(25 нм)/Cu(25 нм)/Cr(25 нм) та Ni(25 нм)/Cu(25 нм)/V(25 нм) при йонних впливах. Підтверджено, що і в даному випадку роль фактору нанорозмірності проявляється у формуванні структур, нетипових для масивного стану.

Йонно-стимульована поверхнева сегрегація атомів нижніх шарів на зовнішній поверхні Ni (рис. 14) обумовлює формування структурних складових із взаємно нерозчинних у масивному стані компонентів (Cu-Cr) та трикомпонентної фази  $\text{Cu}_x\text{Cr}_y\text{Ni}_z$ . Імплантація йонів аргону в процесі йонного бомбардування запобігає сорбції домішок із залишкової атмосфери вакуумної камери (рис. 15, в) та забезпечує гальмування реакції окиснення, завдяки чому даний тип обробки є перспективним з точки зору підвищення корозійної стійкості плівкових матеріалів.

За даними синхротронних досліджень системи Ni/Cu/Cr(V) змін періоду кристалічної ґратки Ni та фазового складу не спостерігається, фіксується тільки зменшення розміру ОКР. Тобто, також як і для термічного впливу, у даному разі дифузія Cu та Cr до зовнішньої поверхні відбувається границями зерен шару Ni.

Дифузійно-індукована міграція границь зерен підтверджується атиповою зміною розміру зерен, який у вихідному стані складає приблизно 50-80 нм (рис. 14, г), а після обробки – менше 40 нм (рис. 14, д). В результаті, за рахунок насичення границь зерен верхнього шару Ni атомами нижніх шарів – Cu та Cr, формується нетипова для масивного стану дрібнодисперсна структура.

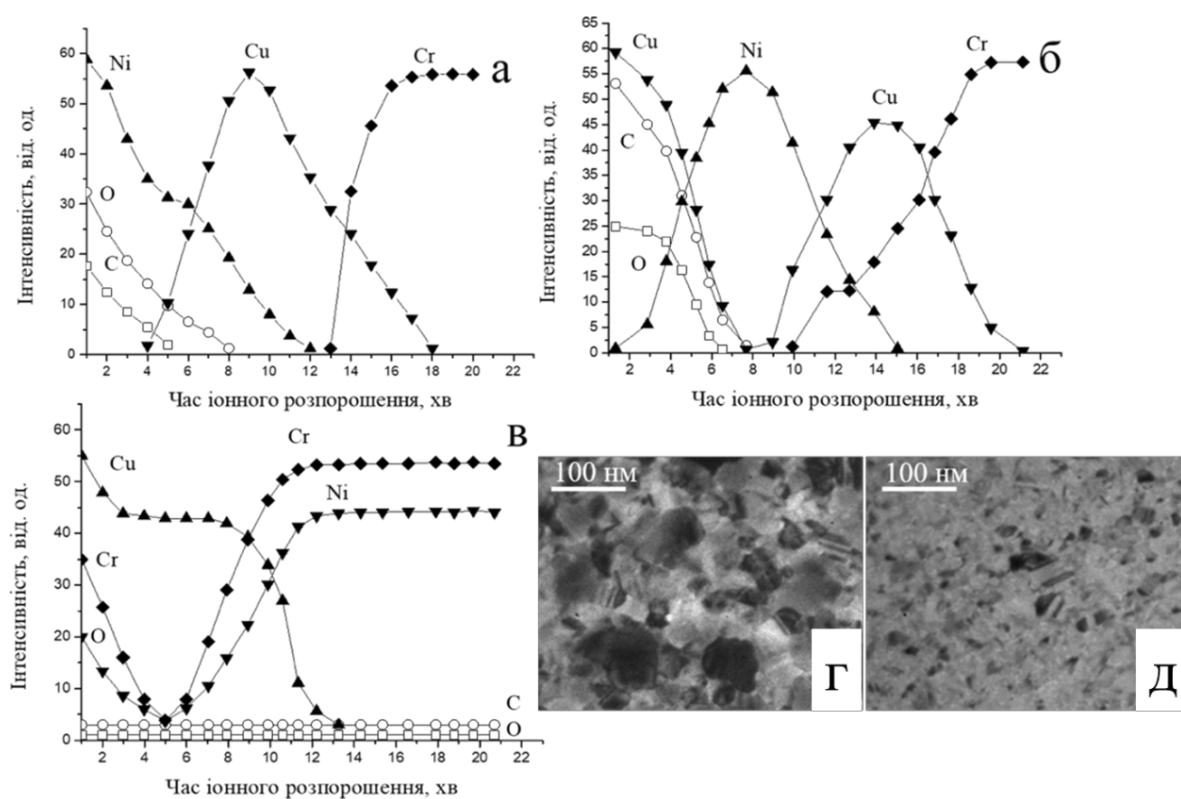


Рисунок 14 – Розподіл компонентів по товщині системи Ni/Cu/Cr у початковому стані (а), після йонно-плазмової обробки впродовж 3600 с (б) та 7200 с (в): Cu (-▼-), Ni (-▲-), C (-■-), Cr (-◆-), O (-●-); мікроструктура до (г) та після обробки (д)

Для більш детального аналізу приповерхневої області нанорозмірних плівкових матеріалів та визначення рушійних сил масоперенесення застосовано плазмонну спектроскопію. З'ясовано, що за умов йонного опромінення відбувається структурна релаксація кристалічної ґратки Ni типу "розширення" ( $\Delta d/d = +0,17 \div 0,47$ ) та висхідна дифузія атомів Cu та Cr у полі механічних напружень ( $> 100$  ГПа).

Після йонного бомбардування з енергією 600 eV і дозою  $2\text{-}12 \cdot 10^{17}$  іон/см<sup>2</sup> та подальшої витримки в атмосфері атомарно чистого кисню впродовж 24 год. змін концентрації електронів провідності у порівнянні з вихідним станом не зафіксовано.

Схематично процеси масопереносу та дефектоутворення під дією йонного опромінення представлені на рис. 15.

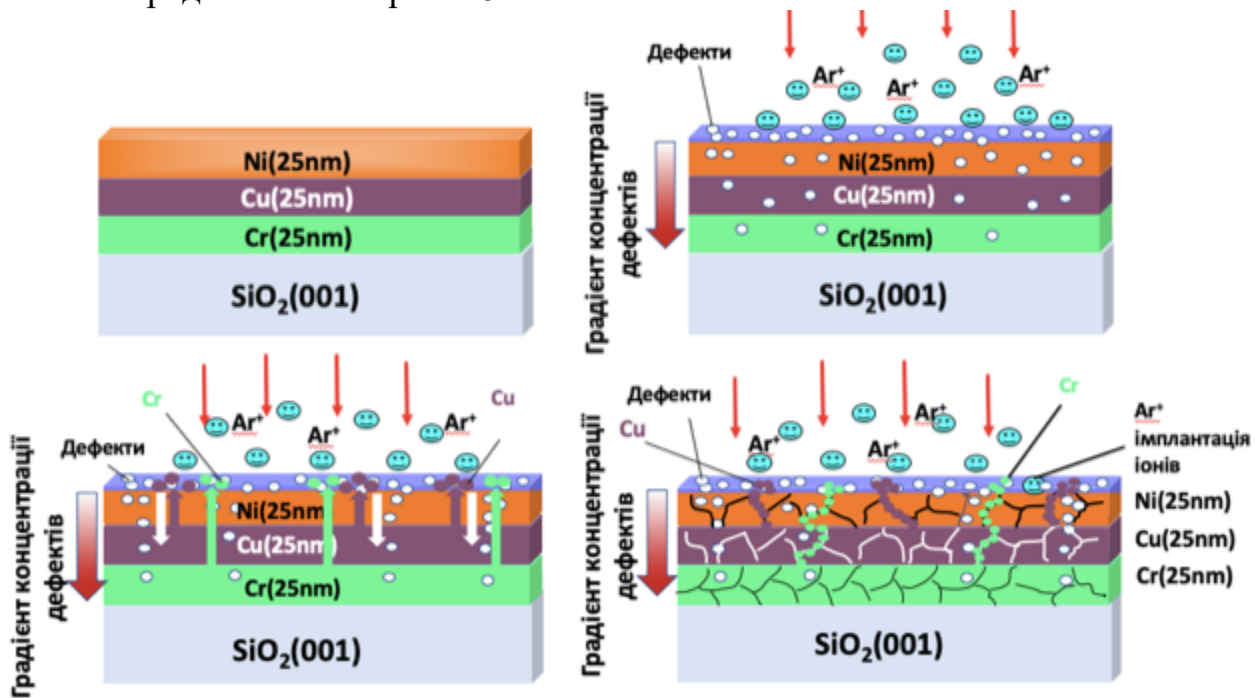


Рисунок 15 – Модельні уявлення щодо перерозподілу компонентів за умов йонного впливу: (а) – вихідний стан системи Ni/Cu/Cr, (б) – генерація дефектів, (в) – висхідна дифузія Cu, (г) – висхідна дифузія атомів Cu і Cr границями зерен у полі напружень з формуванням фаз  $\text{Cu}_x\text{Cr}_y\text{Ni}_z$  та  $\text{Cu}_x\text{Cr}_y$

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ ПО РОБОТІ

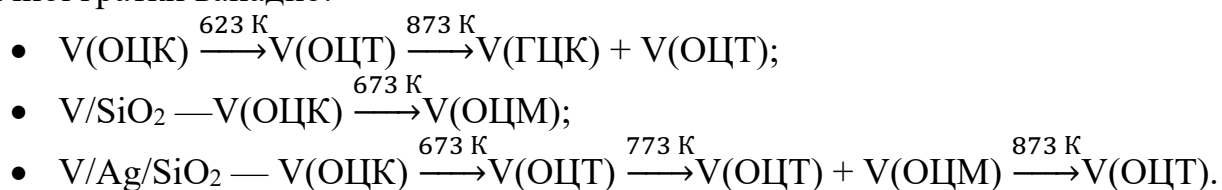
Із застосуванням комплексу сучасних експериментальних методик дослідження доведено, що фактор нанорозмірності, варіювання складу середовища термічної обробки, введення додаткових проміжних шарів благородних металів – є факторами, що визначають в нанорозмірних шаруватих плівкових матеріалах закономірності формування структур, нетипових для масивного стану, з рядом характеристик, що є перспективними для технологій мікро- і наноприладобудування.

При цьому показано наступне:

**1.** Роль фактору нанорозмірності полягає в тому, що при термічних (в інтервалі температур 623-923 К) і йонних (із дозами опромінення  $10^{16}$ - $10^{17}$  йон/см<sup>2</sup>) впливах в обраних для дослідження системах товщиною 25-75 нм можна сформувати нетипові для масивного стану структури, властивості яких зберігаються впродовж тривалого

часу за умов експлуатації.

**1.1.** Формування структур  $V_xO_y$  з концентрацією кисню меншою за 50 ат.% при термічному обробленні шарів V, V/Ag завтовшки 25-50 нм у кисневмісній атмосфері (вакуум  $10^{-3}$  Па) в діапазоні температур 423-873 К полягає в трансформаціях кристалічної ґратки ванадію:



**1.2.** Регулюючий вплив на розвиток термічно-активованих процесів формування структур, нетипових для масивного стану, у досліджених нанорозмірних плівкових композиціях чинить атмосфера відпалу (кисне-, водневмісна, нейтральна або надвисокий вакуум), а також створення між металевими шарами або на підкладинці особливих зон – прошарків із суттєво іншими кристало-хімічними, фізичними та магнітними характеристиками (типом кристалічної ґратки, ступенем спорідненості до кисню, електричною провідністю, магнітною сприйнятливістю); комбінація атмосфери відпалу та додаткових шарів надає можливість:

- **блокувати** дифузійні процеси у плівкових матеріалах V, V/Ag при відпалі у високому вакуумі  $10^{-7}$  Па порівняно з відпалом у кисневмісних атмосферах;
- **уповільнювати** дифузійні процеси у кисневмісній атмосфері відпалу при додаванні шару ГЦК-Ag (з низькою спорідненістю до кисню) до плівки ОЦК-V (з високою спорідненістю до кисню);
- **прискорювати** дифузійні процеси та фазоутворення (при додаванні шару парамагнітного металу ГЦК-Au до феромагнітного сплаву ГЦТ-FePt інтенсифікується формування упорядкованої фази  $L1_0$ -FePt); у водневмісній атмосфері інтенсифікується дифузія Au в фазу  $L1_0$ ;
- **стабілізувати** бажану фазу з перспективними властивостями та поверхневу шорсткість при додаванні водню до нейтрального середовища (аргон) термічної обробки плівок FePt/Au/FePt, завдяки блокуванню дифузійно-індукованої міграції границь зерен фази  $L1_0$ -FePt.

**1.3.** Формування в границях зерен феромагнітної матриці підсистеми з парамагнітних нанопрошарків дозволяє збільшити коерцитивну силу композиції FePt/Au/FePt в ~1,5 рази у водневмісному середовищі термічної обробки за нижчого на 373 К значення температури порівняно з нейтральною атмосферою відпалу завдяки підвищенню дефектності структури та прискоренню дифузії атомів Au в упорядковану фазу  $L1_0$ -FePt границями зерен.

**2.** Для досліджених багатошарових систем експериментально підтверджено багатостадійну модель дифузії – як сукупність процесів дифузійного фазоутворення за різними механізмами при термічних і йонних впливах, яка включає в себе розподілені в часі різні домінуючі механізми дифузії: дифузію границями зерен; вихід атомів компонентів внутрішніх шарів на зовнішню поверхню із утворенням фаз дифундуючих компонентів; насичення границь зерен дифундуючими елементами; об'ємну дифузію із границь в об'єм зерен; дифузійно-індуковану міграцію границь зерен із формуванням структур в об'ємі, нетипових для масивного стану.

**2.1.** Фізико-хімічні процеси на зовнішній поверхні нанорозмірних пліткових матеріалів V/Ag, FePt/Au, Ni/Cu/Cr, які розвиваються при термічному обробленні в різних атмосферах, термодинамічно визначають закономірності дифузійного фазоутворення в об'ємі; на цій основі розроблено модельні уявлення щодо процесів формування структур різного типу, нетипових для масивного стану.

**3.** Встановлені закономірності формування таких структур відкривають можливість отримання нових характеристик – таких, що не можуть бути досягнуті у масивному стані із рівноважним фазовим складом і які є промислово-перспективними.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

**1. Орлов А.К.** Масоперенесення у нанорозмірних шарах перехідних металів під дією йонно-плазмового оброблення / **А.К. Орлов**, І.О. Круглов, І.Є. Котенко, С.І. Сидоренко, С.М. Волошко // Металлофизика и новейшие технологии. – 2017. – № 3. – С. 349-361 (входить до міжнародних наукометричних баз даних Scopus).

*Автором одержано серію тонкопліткових зразків, проведено їх йонно-плазмову обробку та теоретичні розрахунки структурних параметрів, узагальнено одержані результати.*

**2. Orlov A.** Synchrotron analysis of structure transformations in V and V/Ag thin films / **A. Orlov**, I. Kruhlov, O. Naumenko, I. Vladymyrskyi, I. Kotenko, S. Voloshko, S. Sidorenko, T. Ebisu, K. Kato, H. Tajiri, O. Sakata, T. Ishikawa // Vacuum. – 2018. – № 150. – Р. 186-195 (іноземне видання).

*Автором виготовлено об'єкти дослідження електронно-променевим методом, проведено вакуумний відпал та рентгеноструктурний аналіз з використанням синхротронного випромінювання, прийнято участь у моделі фазових перетворень та написанні статті.*

**3. Orlov A.** Diffusion of Au and its influence on the coercivity of [FePt/Au/FePt]<sub>2x</sub> thin films during annealing in different atmospheres / **A. Orlov**, O. Zhabynska, I. Vladymyrskyi, S. Voloshko, S. Sidorenko, K. Kato, T. Ishikawa // Thin Solid Films. – 2018. – № 658. Р. 12-21 (іноземне видання).

*Автором проведено рентгеноструктурних аналіз за допомогою синхротронного випромінювання та обробку одержаних даних, а також прийнято участь у обговоренні результатів, теоретичних розрахунках, побудові дифузійних моделей та написанні статті.*

**4. Орлов А.К.** Структура та особливості термічного окиснення плівок ванадію на підкладках SiO<sub>2</sub>(001), MgO(100), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001), SrTiO<sub>3</sub>(100) / **А.К. Орлов**, І.О. Круглов, С.М. Волошко, І.Є. Котенко, С.І. Сидоренко, Т. Ішикава // Металлофизика и новейшие технологии. – 2018. – № 6. – С. 777-794 (входить до міжнародних наукометричних баз даних Scopus).

*Автором проведено осадження шарів ванадію на різні підкладки, рентгеноструктурний аналіз за допомогою синхротронного випромінювання та резистометрію, прийнято участь у обговоренні результатів та написанні статті.*

**5. Васильєв М.О.** Плазмонна спектроскопія поверхні металів після низькоенергетичного йонного впливу / М.О. Васильєв, В.М. Колесник, С.І. Сидоренко, С.М. Волошко, В.В. Янчук, **А.К. Орлов** // Металлофизика и новейшие



технології. – 2018. – № 7. – С. 919-930 (входить до міжнародних наукометричних баз даних Scopus).

*Автором проведено експериментальні дослідження, визначено вплив йонного опромінення на електронну та атомну структуру тонких металевих плівок.*

6. Bagautdinov B. X-ray study of the anomalous thermal hysteresis of the modulation wavevectors in  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$  / B. Bagautdinov, Z. Shaw, **A. Orlov**, M.A. Aliev // Phase Transitions. – 2015. – № 89. – P. 1-9 (іноземне видання).

*Автор брав участь у відпрацюванні експериментальної методики, розрахунках структурних параметрів на основі даних рентгенівської дифракції та написанні статті.*

7. S.I. Sidorenko, Y.M. Makogon, S.M. Voloshko, I.A. Vladymyrskyi, **A.K. Orlov**. Improvement of magnetic properties of the annealed FePt/Ag/FePt thin films // XI International Scientific Conference “Electronics and applied physics”, Kyiv, Ukraine, October 21-24, 2015. – P. 54.

8. **A.K. Orlov**, O.O. Zhabynska, I.A. Vladymyrskyi, S.M. Voloshko. Influence of the heat treatment atmosphere on structural-phase transformations in  $[\text{FePt}/\text{Au}/\text{FePt}]_{2x}$  thin film compositions // 9th International Students, Postgraduates and Young Scientists Conference “Perspective technologies on the base of advanced physical materials science research and computer materials design”, Kyiv, Ukraine, April 14–15, 2016. – P. 12.

9. **A.K. Orlov**, M.O. Pervakov, S.M. Voloshko. Features of applications and experimental research nanoscale vanadium films // 9th International Students, Postgraduates and Young Scientists Conference “Perspective technologies on the base of advanced physical materials science research and computer materials design”, Kyiv, Ukraine, April 14–15, 2016. – P. 53.

10. S.I. Sidorenko, S.M. Voloshko, A.I. Oleshkevych, **A.K. Orlov**. Influence of physical and chemical processes at a free surface of metallic layers on mass transfer in the bulk // 9th International Students, Postgraduates and Young Scientists Conference “Perspective technologies on the base of advanced physical materials science research and computer materials design”, Kyiv, Ukraine, April 14–15, 2016. – P. 26.

11. **A. Orlov**, Ye. Sanina, I. Kotenko, S. Voloshko, S. Sidorenko. Thermally induced structure and phase transformation in nanoscale film systems Ag/V and V/Ag // 9th International Students, Postgraduates and Young Scientists Conference “Perspective technologies on the base of advanced physical materials science research and computer materials design”, Kyiv, Ukraine, April 14–15, 2016. – P. 28.

12. S.I. Sidorenko, S.M. Voloshko, A.I. Oleshkevych, **A.K. Orlov**. Influence of physical and chemical processes at a free surface of metallic thin films on phase formation in the bulk // E-MRS 2016 Fall Meeting, Warsaw, Poland, September 19-21, 2016. – P. 27.

13. **A.K. Orlov**, I.O. Kruhlov, I.A. Vladymyrskyi, I.E. Kotenko, S.M. Voloshko, S.I. Sidorenko, K. Kato, T. Ishikawa. Visualization of structure and phase composition formation in V and V/Ag nanoscale thin films // E-MRS 2017 Spring Meeting, Strasbourg, France, May 22-26, 2017. – OWUI5.

14. **A.K. Orlov**, O.O. Zhabynska, I.A. Vladymyrskyi, S.M. Voloshko, S.I. Sidorenko, K. Kato, T. Ishikawa. Synchrotron analysis for visualization of transformations in  $[\text{FePt}/\text{Au}/\text{FePt}]_2$  multilayer nanocomposites // E-MRS 2017 Spring Meeting, Strasbourg,

France, May 22-26, 2017. – WUJ5M.

15. **A.K. Orlov**, I.O. Kruhlov, I.A. Vladymyrskyi, I.E. Kotenko, S.M. Voloshko, S.I. Sidorenko, K. Kato, T. Ishikawa. Tetragonal phase in V and V/Ag Nanoscale Thin Films // E-MRS 2017 Fall Meeting, Warsaw, Poland, September 18-22, 2017. – P. 1433.

16. **A.K. Orlov**, O.V. Shamis, I.O. Kryhlov, I.A. Vladymyrskyi, I.E. Kotenko, S.M. Voloshko, S.I. Sidorenko. Synchrotron analysis for structure and phase transformations in V and V/Ag thin films // 10th International Students, Postgraduates and Young Scientists Conference “Perspective technologies on the base of advanced physical materials science research and computer materials design”, Kyiv, Ukraine, April 20–21, 2017. – P. 295 c.

17. S. Sidorenko, I. Kruhlov, **A. Orlov**, I. Vladymyrskyi, S. Voloshko, T. Ebisu, K. Kato, H. Tajiri, O. Sakata, T. Ishikawa. Formation of metastable states in V and V/Ag thin films // ACSIN-14&ICSPM26, Sendai, Japan, October 21-25, 2018. – P. 78.

18. I. Kruhlov, **A. Orlov**, I. Vladymyrskyi, S. Voloshko, S. Sidorenko, K. Kato, T. Ishikawa. The effect of low-energy Ar ion bombardment on the diffusion and oxidation of Ni/Cu/Cr and Ni/Cu/V thin films // ACSIN-14&ICSPM26, Sendai, Japan, October 21-25, 2018. – P.203.

19. S.I. Sidorenko; S.M. Voloshko; **A.K. Orlov**; I.A. Vladymyrskyi; K. Kato; T. Ishikawa. Influence of the heat treatment atmosphere on coercivity of [FePt/Au/FePt]<sub>2x</sub> thin films // International Conference "2018-Sustainable Industrial Processing Summit", Mamalis International Symposium on Advanced Manufacturing of Advanced Materials and Structures with Sustainable Industrial Applications, Rio De Janeiro, Brazil, 4-7 November, 2018. – sips2018179.

20. M.A. Vasylyev, V.N. Kolesnik, S.I. Sidorenko, S.M. Voloshko, V.V. Yanchuk, **A.K. Orlov**. Plasmon spectroscopy of the transition metal films surface after low-energy ion treatment // VI International conference structural relaxation in solids, Vinnytsia, Ukraine, May 22-24, 2018. – P. 73-74.

21. **A.K. Orlov**, O.O. Zhabynska, I.A. Vladymyrskyi, S.M. Voloshko, S.I. Sidorenko, K. Kato, T. Ishikawa. Influence of the heat treatment atmosphere on coercivity of [FePt/Au/FePt]<sub>2x</sub> thin films // Abstracts of the E-MRS 2018 Fall Meeting, Warsaw, Poland, September, 2018. – F. 5.3.

22. S.I. Sidorenko; S.M. Voloshko; **A.K. Orlov**. Thermally and ion-induced metastable structures in nanoscale film materials V/Ag, FePt/Au, Ni/Cu/Cr(V) // 12th International Students, Postgraduates and Young Scientists Conference “Perspective technologies on the base of advanced physical materials science research and computer materials design”, Kyiv, Ukraine, April 18-19. 2019. – P. 109-110.

## АНОТАЦІЯ

**Орлов А.К.** Дифузійне фазоутворення та властивості нанорозмірних плівкових матеріалів V/Ag, Fe/Pt/Au, Ni/Cu/Cr, Ni/Cu/V. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.16.01 – металознавство та термічна обробка металів. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», МОН України, Київ, 2019.

Дисертаційна робота присвячена встановленню закономірностей дифузійного фазоутворення в нанотовщинних шаруватих плівкових композиціях з ОЦК, ГЦК та



ГЦТ ґратками при термічній та йонній обробках.

Застосовано ряд нових методичних підходів до структурного аналізу із використанням синхротронного випромінювання та плазмонної спектроскопії. Показано, що під впливом фактору нанорозмірності при термічних (623-923 K) і йонних ( $10^{16}$ - $10^{17}$  йон/см<sup>2</sup>) впливах формуються нетипові для масивного стану структури: тверді розчини заміщення та пересичені тверді розчини проникнення домішок, структурні складові із взаємно нерозчинних у масивному стані елементів, дрібнодисперсні структури тощо. Регулюючий вплив складу атмосфери термічної обробки і додаткових проміжних шарів проявляється у блокуванні, уповільненні, прискоренні дифузійного фазоутворення або стабілізації бажаних фаз. Підтверджено багатостадійну модель, що включає в себе розподілені в часі різні домінуючі механізми дифузійного фазоутворення. Доведено можливість отримання нових властивостей, перспективних для технологій мікро- і наноприладобудування.

**Ключові слова:** фактор нанорозмірності, плівкові матеріали, дифузія, структура, кристалічна ґратка, фазоутворення, синхротронне випромінювання, термічна обробка, йонна обробка, міграція границь зерен.

## SUMMARY

**Orlov A.K. Diffusion phase formation and properties of nanosized film materials V Ag, Fe/Pt/Au, Ni/Cu Cr, Ni/Cu/V. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.**

Dissertation for candidate of science degree in specialty 05.16.01 – metal science and heat treatment of metals. – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2019.

The dissertation is devoted to the establishment of the laws of diffusion phase formation during thermal and ionic processing of nanoscale layered film compositions of BCC (V, Fe, Cr), HCC (Ag, Pt, Ni, Cu) and HCT (FePt) lattices, among which systems are complete components (V-Ag); with a wide range of solid solutions (V-O) and ordering effects (Fe-Pt); and varying degrees of mutual solubility (Ni-Cu-Cr); with significantly different thermodynamic and crystal-chemical properties of the interacting components V-Ag, Fe-Au, Ni-Cu, Ni-Cr).

At the systematic level, the laws of diffusion phase formation and formation of structures that are atypical for a massive state are investigated, as well as the influence of an additional (intermediate) layer, nanoscale factor, annealing atmosphere, and ionic surface treatment. For this purpose, a complex of experimental research methods was used: mass spectrometry of secondary neutral particles and secondary ions, X-ray diffractometry with grazing incidence beam geometry, structural and phase analysis by GIWAXS method, transmission electron microscopy, atomic force microscopy, in-situ electron diffraction, four-probe resistometry, SQUID magnetometry. New methodological approaches to the structural analysis of nanoscale materials using synchrotron radiation (with a photon flux density of up to 12 orders of magnitude and an exposure duration 150 times shorter than traditional X-ray diffraction methods) have allowed us to establish a number of new effects. These studies were performed at the SPring-8 Synchrotron Center of the National Institute of Physico-Chemical Research RIKEN, Japan.

For the first time on the investigated compositions it is shown that under the influence of the nanoscale factor at thermal (in the temperature range 623-923 K) and ionic (with doses of irradiation  $10^{16}$ - $10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>), atypical for a massive state structures of different type are formed: solid solutions of substitution and supersaturated solids of impurity penetration (oxygen in BCC-vanadium), structural constituents of mutually insoluble elements (V-Ag, Cu-Cr), three-component phases  $V_xAg_yO_z$ ,  $Fe_xPt_yAu_z$ ,  $Ni_xCu_yCr_z$ , fine-dispersed structures, Fe grain boundaries saturated with Ag, Au, Cu, Cr. The selected heat and ion treatment modes are typical for industrial technologies.

An annealing atmosphere (oxygen-, hydrogen-containing, neutral or ultra-high vacuum) as well as the creation of special layers of metal layers or substrates between metallic layers or on the substrate, have a regulatory influence on the development of thermally-activated processes of structures formation atypical for the massive state in the investigated nanoscale film compositions. Substantially other crystal-chemical, physical and magnetic characteristics (type of crystal lattice, degree of affinity for oxygen, electrical conductivity, magnetic susceptibility); the combination of annealing atmosphere and additional layers allows to:

- **block** diffusion processes in V, V/Ag film materials when annealing in high vacuum  $10^{-7}$  Pa compared to annealing in oxygen-containing atmospheres;
- **slow down** the diffusion processes in the oxygen-containing annealing atmosphere by adding a HCC-Ag layer (low affinity to oxygen) to the BCC-V film (high affinity to oxygen);
- **accelerate** the diffusion processes and phase formation (formation of the ordered  $L1_0$ -FePt phase intensifies when adding a paramagnetic FCC-Au metal layer to the FCT-FePt ferromagnetic alloy); in a hydrogen-containing atmosphere, the diffusion of Au into the  $L1_0$  phase intensifies;
- **stabilize** the desired phase with promising properties and surface roughness by adding hydrogen to the neutral atmosphere (argon) of the FePt/Au/FePt thermal treatment by blocking the diffusion-induced grain boundaries migration of the  $L1_0$ -FePt phase.

A multistage diffusion model as a set of diffusion mass transfer processes is confirmed, which includes different dominant diffusion phase formation mechanisms distributed over time. At the same time for the first time on the studied compositions the following set of dominant mechanisms is established:

- diffusion by grain boundaries (Ag – in layer V; Au – in layer  $L1_0$ -FePt; Cu, Cr – in layer Ni);
- output of the atoms of the components of the inner layers to the outer surface with the formation of the diffusing components phases ( $V_xAg_yO_z$ ,  $Fe_xPt_yAu_z$ ,  $Ni_xCu_yCr_z$ );
- saturation of grain boundaries of V, FePt, Ni layers by diffusing Ag, Au, Cu and Cr elements;
- bulk diffusion from boundaries to volume of grains;
- diffusion-induced grain boundaries migration with the formation of bulk structures atypical for the massive state.

The established patterns of formation of such structures open the possibility to obtain new properties – those that cannot be achieved in a massive state with equilibrium phase composition and which are promising for micro- and nanoprocessing technologies. Among these properties are the high value of coercivity – 21 kOe – in the Fe/Pt/Au system at 873

K due to the use of a hydrogen annealing atmosphere and the addition of an Au layer.

**Keywords:** nanoscale factor, film materials, diffusion, structure, crystal lattice, phase formation, synchrotron radiation, heat treatment, ion processing, grain boundary migration.

### АННОТАЦИЯ

**Орлов А.К. Диффузионное фазообразование и свойства наноразмерных пленочных материалов V/Ag, Fe/Pt/Au, Ni/Cu/Cr, Ni/Cu/V. – На правах рукописи.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.01 – металловедение и термическая обработка металлов. - Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», МОН Украины, Киев, 2019.

Диссертация посвящена установлению закономерностей диффузионного фазообразования в нанотолщинных слоистых пленочных композициях с ОЦК, ГЦК и ГЦТ решетками при термической и ионной обработках.

Использован ряд новых методических подходов к структурному анализу с применением синхротронного излучения и плазмонной спектроскопии. Показано, что под влиянием фактора наноразмерности при термических (623-923 К) и ионных ( $10^{16}$ - $10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>) воздействиях формируются нетипичные для массивного состояния структуры: твердые растворы замещения и пересыщенные твердые растворы внедрения примесей, структурные составляющие из взаимно нерастворимых в массивном состоянии элементов, мелкодисперсные структуры и т. п. Регулирующее влияние состава атмосферы термической обработки и дополнительных промежуточных слоев проявляется в блокировании, замедлении, ускорении диффузионного фазообразования или стабилизации желательных фаз. Подтверждена многостадийная модель, включающая в себя распределенные во времени различные доминирующие механизмы диффузионного фазообразования. Доказана возможность получения новых свойств, перспективных для технологий микро- и наноприборостроения.

**Ключевые слова:** фактор наноразмерности, пленочные материалы, диффузия, структура, кристаллическая решетка, фазообразование, синхротронное излучение, термическая обработка, ионная обработка, миграция границ зерен.